

APLICACIÓN DEL CÁLCULO FRACCIONAL A LA REOLOGÍA DE MATERIALES POLIMÉRICOS

F. García Cavazos¹, E. Reyes Melo^{1*}, V. González González¹, C. Guerrero Salazar¹, A. García Loera¹

¹Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León. Avenida Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. C.P. 66450 México.
*mreyes@gama.fime.uanl.mx

Resumen. En el presente trabajo se propone un modelo reológico utilizando como base elementos fraccionarios mecánicos denominados “spring-pots”. Este nuevo modelo fraccionario denominado “Modelo de Zener Modificado Extendido, MZME, describe el comportamiento reológico de materiales poliméricos en un amplio intervalo de frecuencias que abarcan desde el estado vítreo hasta la frecuencia donde el polímero presenta propiedades de flujo. A partir del MZME se construyen diagramas teóricos de la parte real (E') y de la parte imaginaria (E'') del módulo complejo, $E^* = E' + iE''$, así como también de $\tan(\delta) = E''/E'$. Los diagramas teóricos son validados comparándolos con datos experimentales para un determinado polímero. Lo anterior nos permitió aportar algunas ideas acerca de la movilidad molecular que se asocia a la variación que presentan E' y $\tan(\delta)$ en función de la frecuencia.

Palabras clave: Polímeros, reología, modelación, cálculo fraccional.

Abstract. In this work we proposed a rheological model using mechanical fractional elements named “spring-pots”. This fractional model, named “Extended Zener Modified Model”, EZMM, describes the rheological behaviour of polymers in a very large frequency range, from sub-vitreous behaviour to frequency in which the polymer reaches the flow behaviour. From EZMM we computed theoretical spectra of the real part (E') and imaginary (E'') parts of complex modulus, $E^* = E' + iE''$, in addition $\tan(\delta) = E''/E'$ also was computed. To valid the EZMM the theoretical results were compared with experimental data and we have associated the frequency dependence of both E' and $\tan(\delta)$ to molecular mobility of polymer chains.

Keywords: Polymers, rheology, modelling, fractional calculus.

Introducción

Los materiales poliméricos tienen características estructurales complejas que presentan fenómenos de relajación asociados a diferentes tipos de movimientos moleculares. Esto se traduce en una difícil descripción de las propiedades reológicas. Para el estudio de la reología de polímeros, una alternativa es el análisis de una propiedad macroscópica, como el módulo elástico, sea en función del tiempo (frecuencia) y/o de la temperatura. Para interpretar estos resultados experimentales es necesario apoyarse en algún modelo matemático que relacione las propiedades reológicas con la naturaleza del polímero, sin embargo, este es un problema aun sin resolver. Tradicionalmente se utilizan modelos mecánicos análogos, desarrollados a partir de resortes y amortiguadores para modelar la reología de los polímeros [1]. Sin embargo, estos modelos están limitados a la descripción de fenómenos de relajación que en la mayoría de los casos no corresponden al comportamiento reológico de los polímeros [2]. Entre otras razones es porque los modelos clásicos se fundamentan en el cálculo tradicional (operadores diferenciales y/o integrales de orden entero). Entre estos modelos reológicos clásicos se encuentran el de Maxwell, el de Voigt-Kelvin y el de Zener; este último es el que comúnmente se utiliza como una primera aproximación para describir la reología de los polímeros a temperaturas alrededor de la temperatura de transición vítrea (T_g). Por otra parte por medio del cálculo fraccional [3-6] ha sido posible definir un nuevo elemento reológico: el “spring-pot”, el cual puede ser representado como un arreglo jerarquizado de tipo fractal de un número infinito de resortes y amortiguadores [7]. El “spring-pot” tiene características reológicas intermedias entre las de un resorte y las de un amortiguador [7], sin embargo por si solo no describe la reología de los polímeros. Utilizando el “spring-pot” se ha propuesto el Modelo de Zener Modificado (MZM), mediante el cual es posible describir con mejor precisión la manifestación mecánica de la relajación principal (transición vítrea) de

los polímeros [8]. El MZM describe el comportamiento reológico en un amplio intervalo de frecuencias (temperatura constante) pero no puede describir el comportamiento reológico alrededor del punto de fusión (lo que equivale a valores de frecuencias muy pequeñas) para el caso de los polímeros semicristalinos [8,9]. En este trabajo se propone extender el MZM de tal manera que sea posible estudiar la reología de los polímeros desde frecuencias por debajo de la frecuencia donde se presenta la transición vítrea, hasta frecuencias donde el polímero presenta características de flujo.

El modelo clásico de Zener

El modelo clásico de Zener, MZ, consta de tres elementos reológicos, como se muestra en la figura 1.

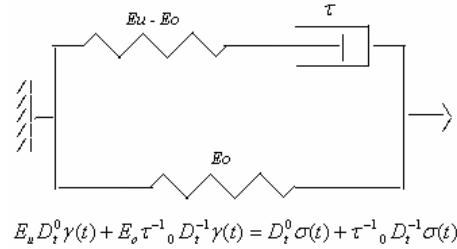


Figura 1. Modelo clásico de Zener (MZ)

La ecuación diferencial del MZ presenta operadores diferenciales y/o integrales de orden entero (0 y 1). El parámetro τ es el tiempo respuesta del MZ. Aplicando la transformación de Fourier a la ecuación del MZ se obtiene el modulo complejo, ecuación 1:

$$E^*(i, \omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) = \frac{E_u + E_o(i\omega\tau)^{-1}}{1 + (i\omega\tau)^{-1}} \quad (1)$$

Donde $\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia en Hz y ω es la frecuencia angular en rad/s. A partir de la ecuación 1 se obtienen los diagramas teóricos del modelo que corresponden a un ensayo dinámico en función de la frecuencia (fig. 2). Los parámetros τ , E_u y E_o se escogieron de manera arbitraria, con la finalidad de obtener las graficas descriptivas de la figura 2.

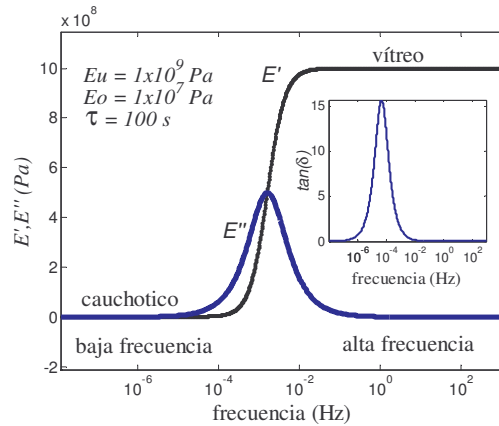


Figura 2. $E'(f)$ y $E''(f)$ del modulo complejo y $\tan(\delta)$ vs f del MZ.

En la figura 2, en el grafico de $E'(f)$, a alta frecuencia el MZ da una respuesta elástica, (modulo independiente de la frecuencia), esta parte se asocia al comportamiento elástico del estado vítrea del polímero. A baja frecuencia, el modelo describe otra respuesta elástica asociada al comportamiento elástico de un polímero en su estado cauchotico. Los comportamientos elásticos corresponden a una disminución de $\tan(\delta)$ (fig.2). La zona intermedia entre estos dos comportamientos corresponde a un valor máximo de la $\tan(\delta)$, el cual esta asociado a la respuesta viscoelástica del MZ, que se puede relacionar como una primera aproximación, con la manifestación mecánica de la transición vítrea de un

polímero que no presenta relajaciones secundarias (fig. 2). Para poder obtener una mejor aproximación de la descripción de la reología de polímeros, el cálculo fraccional ha mostrado ser una potente herramienta.

Calculo fraccional en la definición de elemento reológico viscoelástico:

La definición de Reimann-Liouville para la integral y derivada de orden fraccionario es una generalización de la formula de Cauchy (integración múltiple) para valores no enteros [3-6,8]. :

$${}_0 D_t^{-a} f(t) = \int_0^t \frac{(t-y)^{a-1}}{\Gamma(a)} f(y) dy \quad D_t^a f(t) = D \int_0^t \frac{(t-y)^{-a}}{\Gamma(1-a)} f(y) dy \quad a \in (0,1) \quad (2)$$

El orden fraccionario de una integral esta asociado a la cuantificación de la disipación o almacenamiento parcial de energía, y el de una derivada se relaciona con la tasa de disipación de energía. Estas características hacen posible la modelación de sistemas con almacenamiento y disipación parcial energía [4] como los polímeros, y definen la ecuación constitutiva del “spring-pot” (fig. 3), a partir del cual no es posible obtener diagramas como los mostrados en la figura 2, sin embargo si se utiliza en conjunto con resortes y amortiguadores se puede obtener una respuesta similar a las curvas mostradas en la figura 2, pero que se aproximan mejor al comportamiento real de ciertos polímeros.

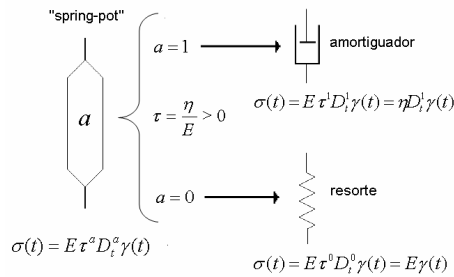


Figura 3. “Spring-pot “

El comportamiento real de los polímeros, produce gráficos similares a los presentados en la figura 2, pero con cierta disimetría. Para obtener una mejor aproximación de dicho comportamiento el MZ se modifica intercambiando el amortiguador por 2 “spring-pots”, ver figura 3.

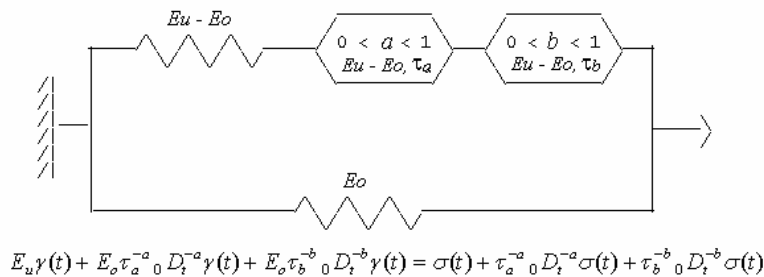


Figura 4. Modelo de Zener Modificado con dos “spring-pots”.

Aplicando la transformada de Fourier a la ecuación del MZM de la figura 4 se obtiene el modulo complejo (ec. 3) que genera curvas disimétricas, ver figura 5. El grado de disimetría depende de los valores de los órdenes fraccionarios a y b .

$$E^*(i, \omega) = E'(\omega) + E''(\omega) = \frac{E_u - E_o [(i\omega\tau_a)^{-a} + (i\omega\tau_b)^{-b}]}{1 + (i\omega\tau_a)^{-a} + (i\omega\tau_b)^{-b}} \quad (3)$$

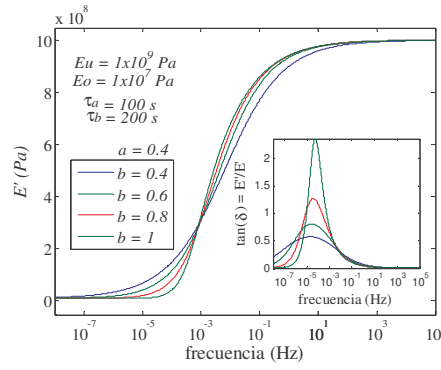


Figura 5. $E'(f)$ del modulo complejo y $\tan(\delta)$ vs f del MZM con dos “spring-pots”.

Con la finalidad de describir el estado fundido, el MZM es extendido adicionándole 1 “spring-pot” en serie, para obtener el Modelo de Zener Modificado Extendido (MZME) el cual se presenta en la siguiente sección.

Modelo de Zener Modificado Extendido (MZME)

A temperaturas superiores a la de Tg o región de bajas frecuencias, se manifiesta el estado fundido o de flujo como una caída de E' cuando la frecuencia disminuye, esto corresponde a una tendencia a incrementarse los valores de $\tan(\delta)$, como se muestra en los datos experimentales de la figura 6, los cuales fueron tomados de la referencia 10.

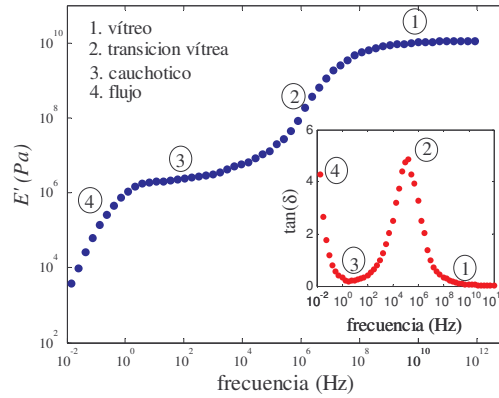
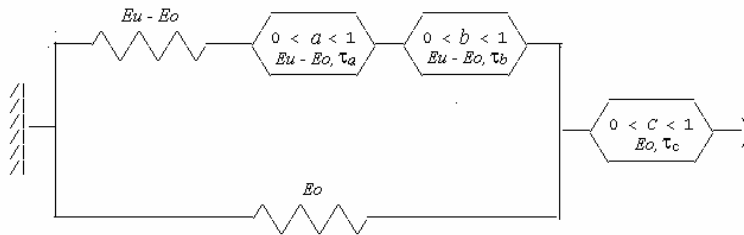


Figura 6. $E'(f)$ y $\tan(\delta)$ típicas de un polímero (poliestireno) que manifiesta la relajación principal y el flujo [10].

El modelo propuesto (MZME) debe ser capaz de escribir los gráficos presentados en la figura 6. En la figura 7 se presenta el MZME así como también la ecuación que relaciona el esfuerzo con la deformación, dicha ecuación presenta operadores de orden no entero.



$$E_u \gamma(t) + E_o \tau_a^{-a} D_t^{-a} \gamma(t) + E_o \tau_b^{-b} D_t^{-b} \gamma(t) = \sigma(t) + \tau_a^{-a} D_t^{-a} \sigma(t) + \tau_b^{-b} D_t^{-b} \sigma(t) + \frac{E_u}{E_o} \tau_c^{-c} D_t^{-c} \sigma(t) + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} D_t^{-a-c} \sigma(t) + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} D_t^{-b-c} \sigma(t)$$

Figura 7. Modelo de Zener Modificado Extendido (MZME)

Aplicando la transformación de Fourier a la ecuación del MZME se obtiene el modulo complejo, ec.4.

$$E^*(i, \omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) = \frac{E_u + E_o \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} + E_o \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b}}{1 + \tau_a^{-a} (i\omega)^{-a} + \tau_b^{-b} (i\omega)^{-b} + (E_u/E_o) \tau_c^{-c} (i\omega)^{-c} + \tau_a^{-a} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-a-c} + \tau_b^{-b} \tau_c^{-c} (i\omega)^{-b-c}} \quad (4)$$

A partir de la ec.4 se obtienen las curvas teóricas del MZME, ver fig.8, las cuales son similares a los datos experimentales presentados en la fig. 6.

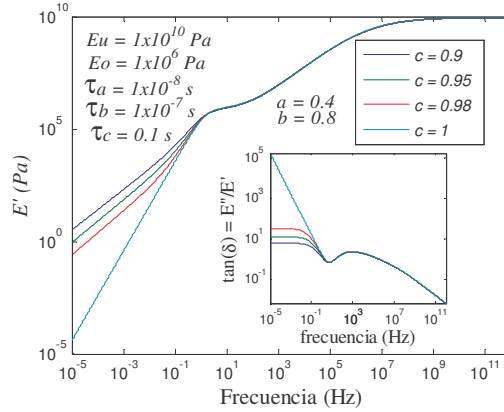


Figura 8. $E'(f)$ del modulo complejo y $\tan(\delta)$ vs f del MZME.

El “spring pot” c define la zona de frecuencia que corresponde al flujo y cuando c toma el valor de 1 este representa a un amortiguador. A medida que c se aleja de 1, la componente elástica del flujo se hace mas importante y su comportamiento se asemeja mas al de un “liquidó elástico”, en este caso $\tan(\delta)$ tiende a un valor limite. Con la finalidad de validar el MZME comparamos las curvas experimentales de la figura 6, con las curvas teóricas obtenidas a partir del MZME (fig.9). En la tabla 1 se presentan los valores utilizados de los parámetros del MZME para obtener las curvas teóricas de la figura 9.

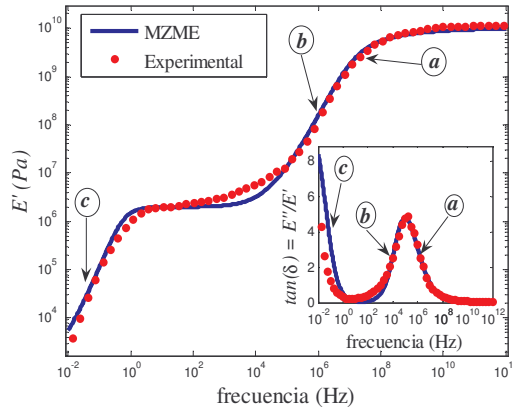


Figura 9. Comparación de las curvas teóricas del MZME con datos experimentales.

A partir de la figura 9 y de la tabla 1, podemos establecer que el MZME puede describir tanto la transición vítrea como el flujo de los polímeros, por otra parte se observa que los ordenes fraccionarios de los “spring-pots” se incrementan conforme disminuye la frecuencia, a y b describen principalmente la transición vítrea. El orden del “spring-pot” a ($a = 0.25$) describe la transición vítrea a altas frecuencias e indica una respuesta mas elástica y menor disipación de energía, mientras que el orden del “spring-pot” b que modela la transición vítrea a baja frecuencia tiene un valor de 0.85 e indica una

respuesta mas cercana a un amortiguador (mayor disipación de energía), ambos parámetros a y b definen el pico de la transición vítrea. El orden del “spring-pot” c asociado al flujo tiene un valor cercano a 1.

Tabla 1. Parámetros utilizados en el MZME en la comparación con las curvas experimentales.

Comportamiento reológico	Parámetros del MZME	
Transición vítrea	a	0.33
	b	0.915
	E_U	1×10^{10} Pa
	E_O	2×10^6 Pa
	τ_a	5×10^{-9} s
	τ_b	7×10^{-9} s
Flujo	c	0.94
	τ_c	3×10^{-1} s

Desde un punto de vista de la movilidad molecular estos valores fraccionarios pueden considerarse como una medida relativa de los movimientos moleculares asociados al comportamiento en frecuencia del modulo complejo. Cuando el valor del orden fraccionario disminuye los movimientos moleculares son más localizados, ya que es en el flujo donde se presentan los movimientos moleculares a gran distancia.

Conclusiones:

Por medio del cálculo fraccional ha sido posible extender el MZM para desarrollar un modelo matemático denominado MZME con el cual es posible estudiar las propiedades reológicas de materiales poliméricos en un intervalo de frecuencia que abarca la transición vítrea y el flujo del material. Los resultados teóricos del MZME son consistentes con datos experimentales.

Agradecimiento:

Los autores agradecemos al CONACYT (Beca No. 195203) y a la UANL (Proyecto PAICYT CA1264-06) por el apoyo proporcionado para el desarrollo del presente trabajo.

Referencias:

1. A.R. Abbas, PhD Thesis, Washington State University, 2004.
2. Ryabov Y; Feldman *Fractals*. 2003, 11, 173.
3. Schmit A; Lothar G *Nonlinear Dynamics*. 2002, 29, 37.
4. Moshrefi M; Hammond J J. *Franklin Inst.* 1998, 335B, 1077.
5. Novikov V; Wojciechowski K *J. Phys. Conden. Matter*. 2000, 12, 4869.
6. Podlubny I *Fractional Calculus and Applied Analysis*. 2002, 5.
7. Schiessel H; Metzler R; Blumen A; Nonnenmacher T *Phys: A. Math. Gen.* 1995, 28, 6567.
8. Reyes M; Martínez J; Guerrero C; Ortiz U *Journal of Applied Science*. 2006, 102, 3354.
9. Reyes M; Martínez J; Guerrero C; Ortiz. U *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94, 657.
10. D Ferry, *Viscoelastic Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, 1980.